

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 05-002734

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.CI.

G11B 5/708  
C09D 5/23  
// C08G 81/02

(21)Application number : 03-148476

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1991

(72)Inventor : UEDA HIDEYUKI

**(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the magnetic recording medium, such as magnetic tape or magnetic disk of a coating type, which is formed by using ferromagnetic metallic powder as magnetic powder and has particularly excellent electromagnetic conversion characteristics and durability.

**CONSTITUTION:** The alternate copolymers consisting of the skeleton components of vinyl chloride and polyurethane formed by introducing a sulfobetaine acid group into the terminal expressed by formula I are incorporated into a magnetic coating material. This magnetic coating material is applied on a nonmagnetic base and is dried, by which a magnetic layer is formed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-2734

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 11 B 5/708  
C 09 D 5/23  
// C 08 G 81/02

識別記号 庁内整理番号  
P Q V 7215-5D  
NUV 7211-4J  
7142-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-148476

(22)出願日 平成3年(1991)6月20日

(71)出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72)発明者 植田 英之  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

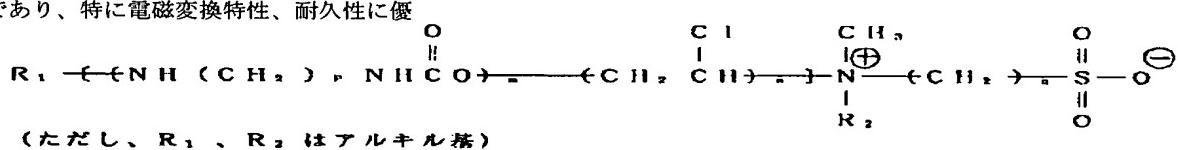
(57)【要約】

【目的】 本発明は磁性粉として強磁性体金属粉末を用いた塗布型の磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に関するものであり、特に電磁変換特性、耐久性に優

れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【構成】 磁性塗料中に、

【化1】



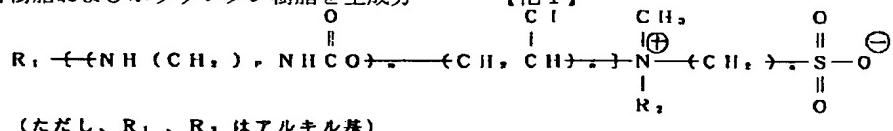
(ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はアルキル基)

で示される末端にスルホベタイン酸基を導入した塩化ビニル、ポリウレタンの骨格成分からなる交互共重合体を

含有させる。この磁性塗料を非磁性支持体上に塗布、乾燥することにより磁性層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に強磁性体金属粉末、塩化ビニル系共重合樹脂およびポリウレタン樹脂を主成分



で示される末端にスルホベタイン酸基を導入した塩化ビニル、ポリウレタンの骨格成分からなる交互共重合体を含有させることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁性粉として強磁性体金属粉末を用いた塗布型の磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体、特に電磁変換特性、耐久性に優れた磁気記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、特に高密度記録への要求が高まり、ビデオ、オーディオ機器、コンピュータ等に用いられる磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体では、記録波長とトラック幅の微小化、磁性層ならびに支持体の薄膜化を実現することが極めて重要となってきた。

【0003】このため磁性層の保磁力 ( $H_c$ )、残留磁束密度 ( $B_r$ ) を共に大きくでき、短波長領域における再生出力の向上に適した強磁性体金属粉末が採用されるようになった。しかしながら強磁性体金属粉末は、従来の酸化物系磁性粉末に比べて、飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が大きく、しかも低ノイズ化を達成する目的で微粒子化されているために、磁性塗料中で凝集構造を形成しやすく、その結果磁性粉の配向性が不充分となり、磁性層中の磁性粉の充填性を期待通りに向上させることが困難となったり、磁性層の表面性、機械的強度等が悪化し、高いレベルの電磁変換特性、耐久性を得にくいという問題が生じていた。

【0004】そこで従来より強磁性体金属粉末の分散性を改善する目的で、バインダー中に  $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-PO(OM)_2$  (式中、Mは水素原子もしくはアルカリ金属) といった極性基を導入する方法が提案されている (特開昭61-158023号公報、及び特開平2-35621号公報)。

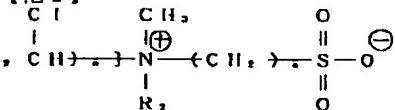
【0005】また磁性層の耐久性を改善する目的で、複数のバインダーを用いたり、バインダーの数平均分子量 ( $M_n$ ) を特定すること、さらにはバインダーの骨格成分として芳香環のような硬いセグメントを数多く導入することなどの方法が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来より

とする磁性塗料を塗布、乾燥して磁性層を構成する磁気記録媒体であって、前記磁性塗料中に、

## 【化1】



行われてきた方法を用いて、優れた電磁変換特性および耐久性を兼ね備えた磁気記録媒体を提供することは非常に困難であり、様々な問題が生じている。

【0007】たとえばバインダーに導入する極性基の濃度は、強磁性体金属粉末の比表面積、形状、飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) の大きさ等を充分に考慮して決定しなくてはならない。

【0008】むやみに極性基の濃度を高くしすぎた場合には、極性基間の強い相互作用によりバインダーがゲル化し、かえって磁性粉表面に吸着するバインダー量が減少し、磁性粉の分散性が悪化してしまう。逆に極性基の濃度が低すぎた場合には、磁性粉表面へのバインダーの吸着量が少なくなり、磁性粉の分散性が悪くなる。極性基の濃度が適度であるバインダーを用いた場合であっても、その使用量が多すぎた場合には、磁性層表面に過剰なバインダーが存在するためにテープとヘッド間のスペーシングロスが増大し、電磁変換特性の低下を招いてしまう。

【0009】さらに極性基の濃度、使用量とも適度であると考えられる場合においても、磁性層中の磁性粉の充填率を向上させるために、磁性粉は微粒子化し比表面積が大きくなる傾向にあるため、分散に必要以上のバインダーが磁性層表面に吸着してしまい、カレンダー性に寄与する非吸着バインダー量が減少することになる。その結果、磁性層の表面性を向上させることが困難となる。

【0010】また磁性層の耐久性を改善するために複数のバインダーを用いた場合、単にバインダーの個々の特性を特定するだけで、組み合わせたバインダー間の相溶性が考慮されていないと、塗料中でバインダーの相分離が起こり、かえって塗膜の強靭性、柔軟性といった機械的強度が低下するなど予期した効果が得られない場合が多い。

【0011】本発明は上記課題に鑑み、電磁変換特性、耐久性に優れた磁気記録媒体を提供することを目的としている。

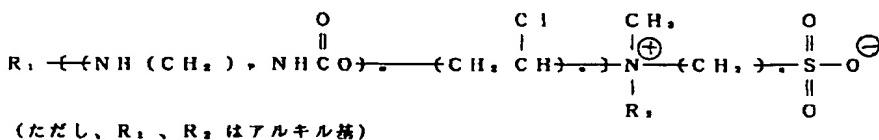
## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために本発明は、磁性塗料中に

## 【0013】

## 【化2】

3



【0014】で示される末端にスルホベタイン酸基を導入した塩化ビニル、ポリウレタンの骨格成分からなる交互共重合体を含有させることを必須の要件として構成するものである。

#### 【0015】

【作用】本発明は上記した構成により、交互共重合体の末端に導入されたスルホベタイン酸基が強磁性体金属粉末表面に強く吸着固定する。その結果、磁性粉の分散性の向上に有効であるばかりでなく、磁性粉の分散に必要な磁性粉表面上の残存吸着サイト数を減少させることができるために、バインダーの添加量が少ない場合においてもカレンダー性に寄与する非吸着バインダー量を充分に確保することが可能となる。そのため磁性層の表面性が良好となり、優れた電磁変換特性を得ることができる。また本発明の交互共重合体は、塩化ビニル、ポリウレタンの骨格成分から形成されているために、互いに非相溶

であるバインダー間の界面張力が減少する。そのため強韌性、柔軟性といったバインダー独自の機械的強度を充分に発揮することが可能となり、耐久性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。

#### 【0016】

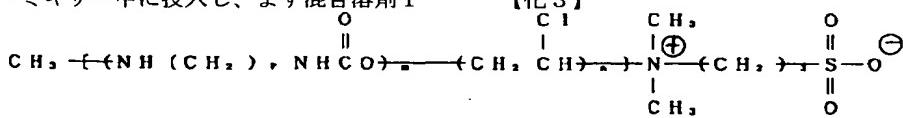
【実施例】本発明に用いられる強磁性体金属粉末としては、Fe、Fe-Co、Fe-Co-Ni等の針状金属粉末を挙げることができる。さらに耐候性、または製造時の焼結防止等を考慮して、Al、Cr、Si等の微量の添加金属を含有させた針状金属粉末を用いることもできる。

【0017】以下本発明の実施例について詳しく説明する。なお実施例および比較例において記載した材料の各部数は、強磁性体金属粉末の重量を100重量部とした場合の重量部数を示す。

#### 【0018】(実施例1)

強磁性体金属粉末	... 100 重量部
(比表面積57m <sup>2</sup> /g 飽和磁化121emu/g 塩化ビニル系共重合樹脂	保磁力15600e 吸着水分量0.54wt%)
(日本ゼオン(株) 製、MR-110 ガラス転移温度59℃)	... 8 重量部
ポリウレタン樹脂	... 4 重量部
(東洋紡績(株) 製、AM-97 ガラス転移温度32℃)	
ポリウレタン樹脂	... 4 重量部
(東洋紡績(株) 製、UR-8700 ガラス転移温度-23℃)	
交互共重合体	... 2 重量部
(数平均分子量(Mn) : 10000)	
研磨剤	... 7 重量部
(住友化学工業(株) 製、AKP-50)	
カーボンブラック	... 1 重量部
(東海カーボン(株) 製、#3800)	
潤滑剤	... 4 重量部
ステアリン酸	... 2 重量部
ミリスチン酸	... 1 重量部
ステアリン酸-n-ブチル	... 1 重量部
硬化剤	... 4 重量部
(武田薬品工業(株) 製、E-31)	
混合溶剤	... 300 重量部
(MEK/トルエン/シクロヘキサン=3/2/1)	

上記の組成物のうち、強磁性体金属粉末およびカーボンブラックを窒素雰囲気下( $\text{O}_2$ 濃度2%以下)において、プラネタリーミキサー中に投入し、まず混合溶剤1



0重量部を用いて湿潤した後、

#### 【0019】

#### 【化3】

【0020】で示される末端にスルホベタイン酸基を導入した塩化ビニル、ポリウレタンの骨格成分からなる交互共重合体を添加し3時間混練を行う。次に塩化ビニル系共重合樹脂およびポリウレタン樹脂の混合バインダー溶液を添加し12時間混練を行う。さらに研磨剤、混合溶剤180重量部を添加し、サンドミルにより分散を行い、磁性塗料原液とした。次に潤滑剤、硬化剤および混合溶剤70重量部を添加し、ディゾルバーにて混合攪拌を行い、磁性塗料を調製した。その後、平均孔径0.4μmのフィルター（日本濾器（株）製、HT-40）により濾過した塗料を10μm厚のポリエチレンテレフタレート（PET）上に塗布し、配向、乾燥、スーパーカレンダーによる鏡面加工処理を施した。さらに硬化処理を行った後、磁性層と反対側のポリエチレンテレフタレート上にカーボンブラックを主成分とするバックコート層を設け、8mm幅にスリットして8mmVTR用メタルテープを作製した。

#### 【0021】（比較例1）

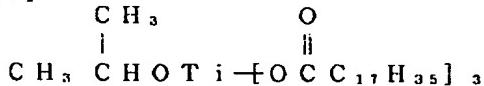
（実施例1）の塗料組成から交互共重合体を除く以外は、（実施例1）と同様な方法により、8mmVTR用メタルテープを作製した。

#### 【0022】（比較例2）

（実施例1）での交互共重合体の代わりに、

#### 【0023】

#### 【化4】



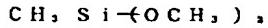
【0024】で示されるモノアルコキシ型のチタンカップリング剤（日本曹達（株）製、TTS）を2重量部用いる以外は、（実施例1）と同様な方法により、8mmVTR用メタルテープを作製した。

#### 【0025】（比較例3）

（実施例1）での交互共重合体の代わりに、

#### 【0026】

#### 【化5】



【0027】で示されるアルキルシラン系のカップリング剤（日本ユニカ（株）製、A-163）を2重量部用いる以外は、（実施例1）と同様な方法により、8mmVTR用メタルテープを作製した。

【0028】以上の実施例および比較例にて得られた各8mmVTR用メタルテープについて以下の測定を行った。

#### （1）表面粗さ

WYKO社の非接触式三次元表面粗さ計（TOP-O-3D）を用いて測定を行った。この際、磁性層の表面粗さを表示する方法として、中心線から粗さ曲線までの偏差の二乗を測定長さの区分で積分し、その区間で平均した値の平方根であるRMSを採用した。

#### （2）C/N (5.0 MHz / 4.5 MHz)

5.0 MHzにおける信号と4.5 MHzにおけるノイズの比を測定した。C/N測定用8mmVTRとしてMVS-5000（KODAK（株）製）を用いた。また記録再生ヘッドはアモルファス合金を使用し、（比較例1）の8mmVTR用メタルテープのC/Nを基準（0dB）として相対値にて示した。

#### （3）ヘッド・シリンドー部の粉付着量

C/N測定用と同様の8mmVTRを用い、各ビデオテープを40°C-80%RHの環境下で200パス走行させる（耐久試験）。耐久試験後の磁気ヘッド、シリンドー部の粉付着量を顕微鏡で観察し、粉付着量の程度についての5段階評価を行った。評価として粉付着が見られず実用上全く問題のないものを5とし、粉付着量が多く、実用上問題を有するものを1とした。

#### （4）スチルライフ

スチル測定用に改造した8mmVTRを用い、-10°Cの環境下、30g荷重の条件であらかじめ録画しておいた静止画を再生し、その画像信号が6dB落ち込むまでの時間を示した。なお測定は最長90分で打ち切った。

【0029】（表1）に各実施例、比較例にて作製した8mmVTR用メタルテープの評価結果を示す。

#### 【0030】

#### 【表1】

サンプル N.O.	磁性層表面粗さ R M S (nm)	C/N (dB) (5.0MHz/4.5MHz)	耐久試験後のヘッド・シリンドー部 の粉付着量 (5段階評価)	スチル ライフ (min)
実施例 1	5. 21	+1. 7	5	>90
比較例 1	6. 88	0	2	30
比較例 2	5. 91	+0. 9	3	45
比較例 3	7. 24	-1. 2	2	25

【0031】(表1)から明らかなように、(実施例1)は使用した交互共重合体の末端に導入されたスルホベタイン酸基が強磁性体金属粉末表面に強く吸着固定したことにより磁性粉の分散性が向上したばかりでなく、カレンダー性に寄与する非吸着バインダー量を充分に確保することができたために、磁性層表面が平滑となり、C/Nが高い値となった。さらに耐久性についても、互いに非相溶であるバインダー間の界面張力を減少させることができたために耐久試験後のヘッド・シリンドー部の粉付着量が少なく、スチルライフが長いという結果となった。

【0032】(比較例1)は(実施例1)に比べて吸着固定されないバインダー量(非吸着バインダー量)が不足するためにカレンダー性が悪くなり、その結果、磁性層の表面粗さが悪化し、C/Nが低くなつた。しかもバインダー同士の相溶性が改善されないため耐久的にも悪い結果となつた。

【0033】(比較例2)はモノアルコキシ型のチタンカプリング剤を添加したことにより、磁性粉の分散性、カレンダー性がある程度改善されたものの(実施例1)

に比べて充分であるとはいえない。

【0034】(比較例3)はアルキルシラン系のカップリング剤を添加したことにより、磁性層の表面性が悪化し、C/Nが著しく低下した。また耐久性についても不充分な結果となつた。これらはシランカップリング剤の有機官能基の長鎖が(実施例1)で使用した交互共重合体の主鎖に比べて短いために磁性粉の分散性、バインダー同士の相溶性が改善されなかつたことに起因するものと思われる。

【0035】なお上記の実施例では、8mm VTR用メタルテープのみについて説明したが、強磁性体金属粉末を用いた他の塗布型の磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体についても同様に適用できる。

#### 【0036】

【発明の効果】以上のように本発明は、末端にスルホベタイン酸基を導入した塩化ビニル、ポリウレタンの骨格成分からなる交互共重合体を磁性塗料中に含有させる構成により、電磁変換特性、耐久性に優れた磁気記録媒体の提供を可能とするものである。